MAN4104PT 07/08R1

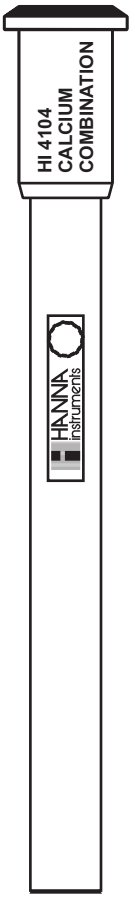
GARANTIA

Os eléctrodos de Iões Específicos da Hanna Instruments possuem garantia para defeitos em materiais e manufactura durante 6 meses a partir da data de compra, desde que utilizados para a sua finalidade e mantidos de acordo com as instruções. Se não funcionam na primeira utilização contacte imediatamente o seu revendedor. Danos devidos a acidentes, má utilização, má aplicação, padronização ou falta de manutenção prescrita não são cobertos pela garantia.

A Hanna Instruments reserva-se o direito de modificar o desenho, construção ou aparência dos seus produtos sem aviso prévio.

HANNA® instruments
With Great Products, Come Great Results™

www.hannacom.pt



Manual de Instruções

HI 4004
HI 4104

Eléctrodo de Iões Específicos de Cálcio

Meia-Célula
Combinado

HANNA® instruments
With Great Products, Come Great Results™

HI 4004 Meia-Célula de Cálcio
HI 4104 Eléctrodo combinado de Cálcio

I. Introdução:

Os eléctrodos de iões específicos da Hanna HI 4004 e HI 4104 foram desenhados para a medição de iões de cálcio em soluções aquosas. Utilizam um módulo sensitivo substituível que contem uma membrana de polímero orgânico, que é sensível aos iões de cálcio. O HI 4004 é um sensor de meia-célula de estado sólido que requer uma referência separada. O HI 4104 é um eléctrodo combinado de iões específicos.

II. Especificações

Tipo:	Membrana em PVC com permutador de iões orgânicos
Iões medidos:	Cálcio (Ca^{2+})
Gama de medição:	1.0 M a 3 X 10^{-6} M 40080 a 0.12 ppm

Interferências:

Os solventes orgânicos e detergentes catiónicos devem estar ausentes. O rácio de ião interferente para Ca^{2+} deve ser menor que o rácio indicado em baixo:

15000	para Sódio Na^{+}
7000	para Magnésio Mg^{2+}
700	para Níquel Ni^{2+}
300	para Fe^{2+} Ferroso
250	para Alumínio Al^{3+}
200	para Amónio NH_4^{+}
35	para Cúprico Cu^{2+}
0.001	para Chumbo Pb^{2+}

Temperatura de funcionamento:	0-40°C
pH de funcionamento:	4 a 10 pH (ver Secção XIII)
Dimensões:	12 mm (OD) X 120 mm inserção nominal
Ligação:	BNC

numa gama de pH de 4-10 . O eléctrodo responde apenas a iões livres de cálcio. Precipitados com oxalato, carbonato, fosfato e complexos com hidróxido, sulfato e bicorbanto, reduzem o cálcio mensurável da solução. Usando a Adição Conhecida (secção XII) com reagentes complexantes e ajustes de pH, pode permitir que seja medido o cálcio total.

Limitando a duração de tempo de exposição a amostras que contêm interferências prolongará a vida útil do seu instrumento. Se o sensor foi exposto a iões acima dos níveis recomendados, mergulhe-o em soluções puras de cálcio, sem ISA ou HI 4004-45, isto ajudará a recuperar o funcionamento.

XIV. Armazenamento e Cuidados dos eléctrodos HI 4004 e HI 4104

O sensor HI 4004 deve ser armazenado em HI 4004-45 por breves períodos de tempo. Para armazenamento a longo termo, desaperte o módulo sensitivo do manípulo do sensor e armazene seco na cuvete de armazenamento.

O modelo de eléctrodo combinado HI 4104 pode ser deixado em HI 4004-45 por breves períodos de tempo. Se o eléctrodo será utilizado frequentemente e necessita de estar pronto a utilizar, efectue medições para prevenir evaporações da solução de enchimento. Atinja o máximo de solução de enchimento e substitua o o-ring e coloque a abertura do orifício de enchimento, e coloque o sensor em solução HI 4004-45. Armazene o eléctrodo na vertical. Antes de utilizar, drene a câmara electrolítica e volte a encher com nova solução de enchimento HI 7082.

Para armazenamento a longo termo, o eléctrodo deve ser drenado, desmontado e lavado de sais com água desionizada. Embrulhe a junção cerâmica em Parafilm® ou outro embrulho selante. Desaperte o módulo e armazene a seco, na cuvete de transporte. Armazene o eléctrodo desmontado na caixa de armazenamento, fornecida com o eléctrodo.

XV. Tabelas de Conversão

	Multiplique por
Moles/L (M) Ca^{2+} para ppm Ca^{2+} (mg/L)	40080
ppm (mg/L) para M (moles/L)	2.49 X 10^{-5}

XII. Outras Técnicas de Medição
Adição conhecida

Uma concentração desconhecida pode ser determinada, adicionando um volume e concentração conhecida de padrão de Ca^{2+} à amostra. Os valores mV são anotados antes e depois da adição de padrão (ΔE). O método pode usar um slope de sensor ideal, mas os slopes determinados actualmente na temperatura da medição devem ser usados, se conhecidos (S). Este método é pré-programado com o medidor da Hanna HI 4222 pH/ISE/mV, o que simplifica muito o método.

Exemplo:

A determinação de iões de cálcio com uma adição conhecida.

1. Uma amostra de 50 mL de concentração conhecida (Vsample) é colocada num copo plástico limpo, com um eléctrodo. Adicione 1 mL de ISA à amostra. Misture. O mV_1 é registado.
2. É adicionado 5mL (Vstd) de padrão de 10^{-1}M (Cstd) ao copo e o valor de mV aumenta. (Nota: para amostras com outra concentração, adicione um volume e concentração conhecida de padrão, para produzir uma alteração aproximada de 30 mV).
   A concentração de cálcio desconhecida na amostra original (Csample), pode ser determinada pela seguinte equação.
3. O procedimento pode ser repetido, com a adição de um segundo padrão, para verificar o slope e funcionamento do método.

$$C_{sample} = \frac{C_{standard} V_{standard}}{(V_T)10^{\Delta E/S} - (V_{S'})} \left(\frac{V_{S'}}{V_{sample}} \right)$$

$$(V_{sample} + V_{standard} + V_{ISA}) = V_T$$

$$(V_{sample} + V_{ISA}) = V_{S'}$$

XIII. pH e Interferentes

Os eléctrodos de cálcio HI 4004/ HI 4104 podem funcionar

III. Teoria de funcionamento:

Os eléctrodos de cálcio HI 4004 e HI 4104 são aparelhos potenciométricos utilizados para a determinação rápida de iões livres de cálcio em água, água do mar e bebidas. O eléctrodo funciona como um sensor ou condutor iónico. O HI 4004 requer um eléctrodo referência separado, para completar o seu circuito electrónico. O HI 4104 é um eléctrodo combinado com um eléctrodo referência incorporado. A câmara de referência externa é de enchimento. A membrana de PVC utilizada no sensor é impregnada com o permutador de ião orgânico.

Este permutador de iões orgânico é considerado um transportador ionophore na medida em que é capaz de proteger e transportar o ião de cálcio carregado na sua gaiola polar, livremente através das regiões apolares da membrana. Uma carga em desequilíbrio desenvolve-se entre a solução teste e a célula interna do sensor.

Esta voltagem altera-se na resposta à actividade de iões da amostra. Quando a força iónica da amostra é fixada, a voltagem é proporcional à concentração de iões de nitrato na solução e segue a equação de Nernst.

$E = E_a + 2.3\ RT/nF \text{ registo } A_{ião}$

E = potencial observado

E_a = voltagens referência e fixas internamente

R = constante de gás (8.314 volt coulomb/K Mole)

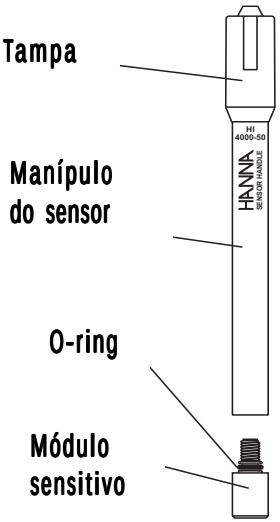
n = Carga no ião (2+)

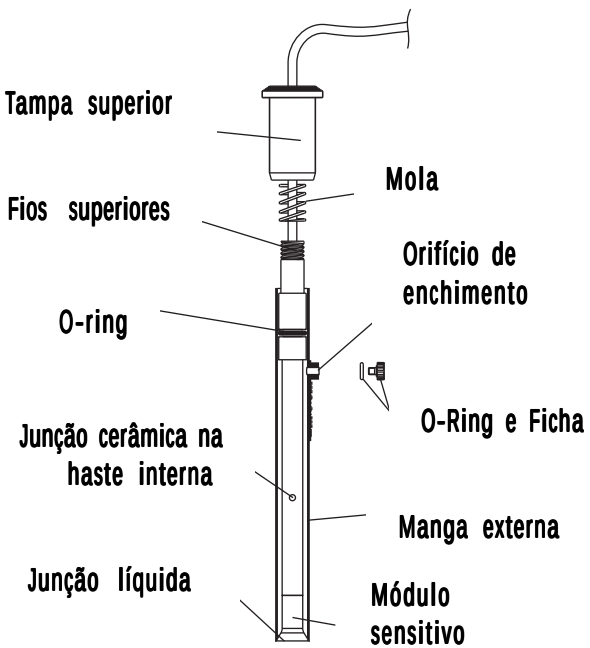
A_i = actividade de iões na amostra

T = temperatura absoluta em K

F = constante Faraday (9.648×10^4 coulomb/mole)

IV. Elementos do desenho dos eléctrodos HI 4004 e HI 4104



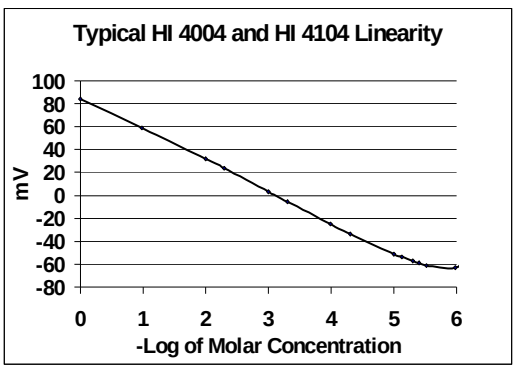


Procedimento:

Siga as secções VIII e IX para preparar os eléctrodos para a medição.

1) Siga a secção VI para preparar os padrões/soluções. Os padrões devem estar dentro da gama de interesse. Os padrões e soluções devem estar na mesma temperatura.
2) São adicionados 2 mL de HI 4004-00 a 100 mL de ambas as amostras e padrões. Adicione a barra de agitação e misture, antes de efectuar medições.
3) Siga a secção VII, Guia Geral, para optimizar a programação de teste.
4) Durante a calibração, é melhor iniciar primeiro com amostras de concentrações mais baixas. Aguarde por uma leitura estável antes de ler/gravar os valores. Permita tempos de equilíbrio mais longos nestes níveis (3 ou 4 minutos).

Para prevenir o transporte e contaminação de amostras, enxague os sensores com água desionizada e seque cuidadosamente entre amostras.



2. Desaperte a tampa superior e deslize pelo cabo até ao conector.
3. Mova a mola e o corpo exterior pelo cabo abaixo.
4. Seque a haste interna e módulo, com tecido suave.
5. Segure na haste interna e desaperte o módulo e substitua com uma nova.(HI 4104-51).
6. Volte a montar o eléctrodo (ver secção VIII) e encha com solução electrolítica. Mergulhe a nova membrana em solução de potássio para acondicionar, antes da calibração.

XI. Medição e Calibração Directa

Este método é um procedimento simples, para medir muitas amostras. Um medidor de leitura ISE directa (HI 4222 ou equivalente) determina a concentração do decsonhecido por uma leitura directa, após calibrar o medidor com os padrões. Adicione HI 4004-00 para ajustar a força iónica das soluções numa dose de 2 mL por 100 mL de padrão ou amostra. O medidor é calibrado, usando padrões acabados de fazer, que estão na gama de medição dos desconhecidos. Os desconhecidos são lidos directamente. Na região onde a calibração do eléctrodo se torna menos linear, são necessários mais pontos de calibração, e a calibração necessitará de ser repetida mais frequentemente. Pode ser utilizado um medidor de pH/mV no modo de mV, com papel milimétrico. Dois ou mais padrões acabados de fazer, que se encontram na gama de medição dos desconhecidos (com adição de ISA), são medidos em modo mV, no medidor. Estes valores são impressos no papel milimétrico e os pontos são ligados, criando uma linha curva. Quando as amostras são medidas, os seus valores mV são convertidos para a concentração, seguindo o mV para o eixo de concentração na impressão.

V. Equipamento Necessário:

- HI 4004 necessita do eléctrodo de referência de dupla junção da Hanna HI 5315, com HI 7082 como electrolítico externo.
- Medidor de pH/ISE/mV da Hanna HI 4222, ou outro medidor de iões ou pH/mV adequado. (Nota: papel milimétrico/linear é útil, se não estiver disponível um medidor ISE (ião)).
- O agitador magnético da Hanna HI 180 ou equivalente, com barras de agitação . (Nota: isole os copos do aquecimento do motor do agitador, colocando material isolante como espuma, ou cortiça, entre eles).
- Suporte de eléctrodo da Hanna HI 76404, ou equivalente.
- Copos plásticos (HI 740036P) ou outro recipiente de medição adequado.

VI. Soluções Necessárias

Padrões para Medições de Cálcio

Padrão de Cálcio 0.1 M,500 mL HI 4004-01

Ajustador de Força Iónica

ISA, 500 mL HI 4004-00

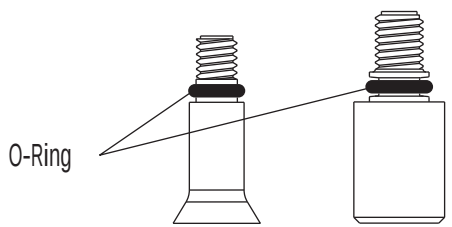
Solução de acondicionamento e armazenamento

Solução de armazenamento, 500 mL HI 4004-45

A utilização de pipetas volumétricas e utensílios de vidro, levam as diluições a juntar as concentrações das amostras. Os padrões com concentrações $< 10^{-3}$ M, devem ser preparados diariamente. Adicione 2 mL de ISA HI 4004-00 da Hanna, a 100 mL de amostra ou padrão

VII. Guia geral

- Assegure-se que o o-ring está instalado nos módulos, antes de aparafusar ao manípulo do sensor, ou haste interna.



- Devido ao transporte e armazenamento da solução interna dentro dos módulos PVC, pode ter desenvolvido uma bolsa de ar próximo da membrana. Agitando cuidadosamente para baixo o sensor (como um termómetro de mercúrio dos antigos), colocará a solução interna próxima da membrana.
- Pré-mergulhar o sensor de Cálcio em solução HI 4004-45 pelo menos durante meia hora antes da calibração, ajudará a optimizar a resposta do sensor.
- Não deixe os seus sensores em padrão ou amostras com ISA, por longos períodos de tempo.
  Nota: A membrana do eléctrodo desenvolverá uma aparência opaca, quando se molha. Isto é normal.
- Os padrões de calibração e as soluções de amostras devem ter a mesma força iónica. Deve ser adicionado ISA a ambos, o padrão e amostra .
- Os padrões de calibração e soluções de amostras devem estar à mesma temperatura.
- Isole termicamente o recipiente da solução do agitador magnético.
- Os padrões de calibração e soluções de amostra, devem ser agitados à mesma taxa, usando barras de agitação TFE de tamanho idêntico.
- Enxague os eléctrodos com água destilada ou desionizada entre amostras e seque cuidadosamente com um toalhete de laboratório ou outro absorvente descartável. Não esfregue a membrana sensitiva.
- Podem-se formar bolhas de gás, da gaseificação da solução, devida à alteração da temperatura. Bata ligeiramente o corpo do sensor, para as desalojar da membrana sensível.
- Evite grandes alterações na temperatura (choque térmico), pois pode danificar o sensor.

valor deve ser mais positivo do que o valor anteriormente anotado.
- Determine a diferença entre os dois valores mV. Um valor aceitável para este slope é
  26 ± 4 mV (20-25°C).

X. Acção correctiva

- Verifique se o módulo foi aparafusado no manípulo do sensor, ou haste interna.
- Verifique se o plástico selante foi removido da junção cerâmica (HI 4104 ou eléctrodo referência HI 5315).
- Verifique se os eléctrodos estão adequadamente ligados ao medidor e se o medidor está ligado.
- Verifique se os padrões diluídos são feitos na hora e armazenados. Se necessário, volte a fazer as soluções. Armazene em frasco plástico.
- Se a leitura está instável, agite o sensor (ver secção VIII).
- Se o slope do sensor não se encontra na janela de slope sugerida, mergulhando o sensor numa solução padrão sem ISA, pode resolver o problema.
- Se a membrana está danificada, a resposta torna-se extremamente lenta, ou se o slope do eléctrodo diminui significativamente, e os procedimentos acima não ajudaram, o módulo deve ser substituído.

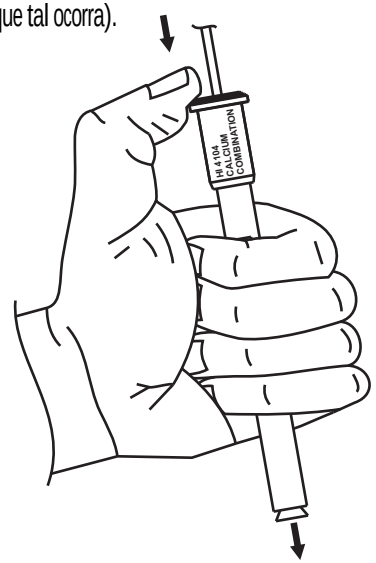
Para HI 4004

1. Seque o módulo e o manípulo do sensor.
2. Desaperte o módulo sensitivo e substitua por um novo. (HI 4004-51).
3. Mergulhe o novo módulo em solução de potássio, para o acondicionar antes da calibração.

Para HI 4104

1. Drene a solução de enchimento, pressionando a tampa. Enxague o eléctrodo com água destilada, ou desionizada. Drene.

7. Segurando no corpo do eléctrodo pressione cuidadosamente a tampa superior, com o seu polegar. Isto permite que a solução de enchimento se drene do corpo. Solte a tampa e verifique se o eléctrodo volta à sua posição original (pode ter que intervir minimamente para que tal ocorra).



8. Aperte a tampa do eléctrodo ao corpo e encha o corpo do eléctrodo, até que o volume da solução de enchimento esteja mesmo abaixo do orifício de enchimento.
9. Coloque o eléctrodo num suporte de eléctrodo da Hanna HI 76404 (ou equivalente) e ligue a ficha ao medidor.

IX. Verificação rápida do Slope do eléctrodo

- Ligue o(s) eléctrodo(s) ao medidor pH/mV/ISE
- Coloque o medidor em modo mV.
- Coloque 100 mL de água desionizada num copo plástico, com barra de agitação.
- Coloque o eléctrodo de referência e meia-célula ou combinado, na amostra preparada.
- Adicione 1 mL de padrão ao copo. Registe o valor mV, quando estável.
- Adicione 10 mL adicionais de padrão, à solução. Registe o mV, quando a leitura estabilizou. Este

Orientações adicionais para o HI 4104

- Remova o invólucro plástico de protecção que cobre a junção cerâmica, antes de montar o sensor pela primeira vez.
- Adicione solução de enchimento referência HI 7082 ao fundo do orifício de enchimento, ou esvazie e volte a encher com solução diariamente, antes de utilizar.
- Durante a medição, utilize sempre o eléctrodo com o orifício de enchimento aberto.
- Durante a utilização normal, a solução de enchimento drenará lentamente pela punção da junção em cone, na parte inferior do eléctrodo. Perdas excessivas (> 4 cm em 24 horas) não são normais. Se isto ocorrer, verifique se a tampa está apertada e se o interface entre o cone interno e o corpo exterior, não possui detritos.
- Adicione solução de enchimento diariamente, para manter uma boa pressão da cabeça. Para uma resposta óptima, este nível deve ser mantido e não deve permitir que desça mais que 2 -3 cm, abaixo do orifício de enchimento.
- Não utilize um eléctrodo, se forem visíveis sais cristalizados dentro do eléctrodo. Drene o eléctrodo, desmonte e enxague o corpo externo com água desionizada. Volte a montar e encha com solução de enchimento fresca.
- Se ocorre uma medição errada, verifique se existe matéria estranha presa, próximo do cone interno. Drene, pressionando a tampa do eléctrodo e depois encha com solução electrolítica fresca.

VIII. Preparação do eléctrodo

HI 4004

O HI 4004 da Hanna, foi desenhado em 2 peças, compreendendo um manípulo de sensor (HI4000-50) e um módulo sensitivo (HI 4004-51).

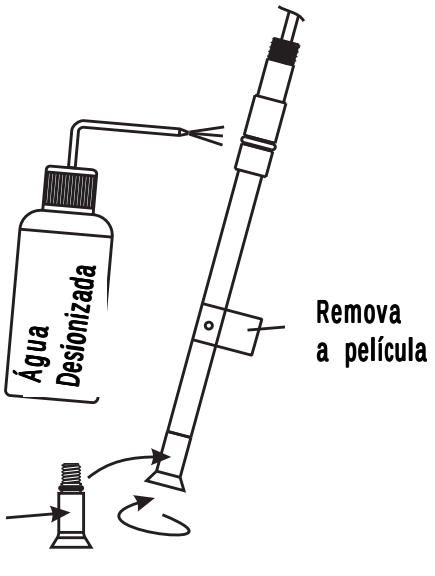
1. Remova o módulo sensitivo da cuvete de transporte. Não toque na membrana sensitiva, que possui o orifício em forma de "H".
2. Aparafuse o módulo, no manípulo do sensor. Não aperte demais.

3. Segurando o eléctrodo montado pelo final do cabo, agite o sensor, de modo a assegurar que a solução de enchimento interna, que se pode ter separado durante o transporte, está em contacto com a superfície da membrana interna.
4) Prepare o eléctrodo de referência, enchendo o reservatório electrolítico externo com solução de enchimento HI 7082.
5. Coloque o sensor e eléctrodos de referência no suporte de eléctrodo e ligue os cabos de ligação ao medidor.
6) Mergulhe a membrana do eléctrodo de Cálcio em solução de acondicionamento HI 4004-45 ou um padrão de cálcio (0.01M) sem ISA, antes da calibração.

HI 4104

O HI 4104 da Hanna é expedido desmontado. O módulo sensitivo é encontrado na cuvete de armazenamento de vidro.

1. Desembrulhe o selante de Parafilm® que se encontra sobre a junção cerâmica, na haste interna e deite-o fora. Este apenas é utilizado para o transporte ou armazenamento a longo prazo.
2. Remova o cone sensitivo da cuvete de transporte. Não toque na membrana sensitiva, que possui um orifício em forma de "H".
3. Aparafuse o cone na haste interna, aperte com as mãos. Não aperte demais.



4. Enxague a haste interna com água desionizada, assegurando-se que molha o o-ring que se encontra na haste interna
5. Volte a montar o eléctrodo, empurrando cuidadosamente o conjunto interior para dentro do corpo exterior, deslizando a mola pelo cabo, e apertando a tampa no seu local.
6. Remova a tampa do orifício de enchimento e o-ring no tubo do orifíco de enchimento.
   Usando uma pipeta a conta-gotas fornecida, adicione algumas gotas de solução de enchimento HI 7082 ao eléctrodo. Inverta o eléctrodo, molhando o o-ring e lavando a câmara de solução de enchimento.